

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-286194  
 (43)Date of publication of application : 01.11.1996

ref 6

(51)Int. CL

G02F 1/1339

(21)Application number : 07-109039

(71)Applicant : NIPPON PETROCHEM CO LTD  
DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1995

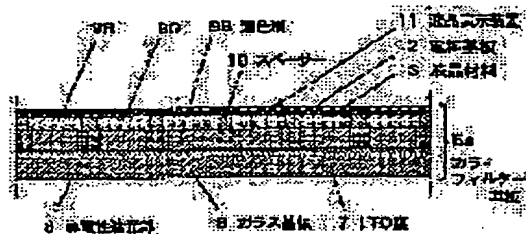
(72)Inventor : MOCHIZUKI FUMIHIRO  
OMIKA HIROYOSHI  
ITO NAOTO  
IIZUKA MINORU  
ONO NORIKATSU

## (54) LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a liquid crystal display device featuring the good uniformity of a gap in spite of a large area, good display image quality and excellent productivity.

CONSTITUTION: This liquid crystal display device 1 is constituted by maintaining a color filter substrate 5a which has conductive light shielding parts 8 and another electrode substrate 12 which has no color filters at a specified spacing via spacers 10 and packing a liquid crystal material 13 between these substrates. The regions where the spacers 10 are shielded from light by the light shielding parts 8 are at least partly electrodeposition coated with a photosensitive resin compsn. and thereafter, prescribed patterns are formed by photolithography.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-286194

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1339	5 0 0		G 0 2 F 1/1339 5 0 0	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-109039

(22) 出願日 平成7年(1995)4月10日

(71) 出願人 000231682

日本石油化学株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 望月 文裕

東京都品川区南大井3-15-11

(72) 発明者 大賀 広芳

神奈川県横浜市港北区篠原東3-20-17

(72) 発明者 伊藤 直人

千葉県木更津市大久保4-3-2

(74) 代理人 弁理士 前島 肇

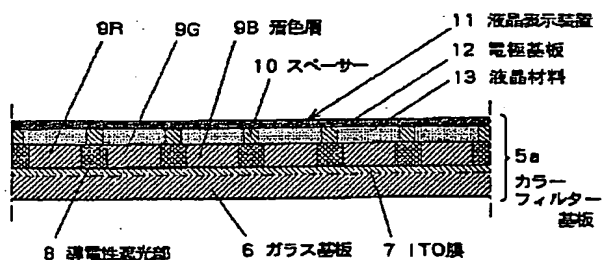
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液晶表示装置

(57) 【要約】

【目的】 大きな面積においてもギャップの均一性が良好であり、表示画質が良く、かつ生産性に優れた液晶表示装置を提供する。

【構成】 導電性遮光部8を有するカラーフィルター基板5aとカラーフィルターを有しない他の電極基板12とがスペーサー10を介して一定の間隔に保たれ、これらの基板間に液晶材料13が充填されてなる液晶表示装置11において、前記スペーサー10が、前記遮光部8により遮光される領域の少なくとも一部に感光性樹脂組成物を電着塗装し、次いでホトリソグラフィーにより所定のパターンを形成してなることを特徴とする液晶表示装置11。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性遮光部を有するカラーフィルター基板とカラーフィルターを有しない他の電極基板とがスペーサーを介して一定の間隔に保たれ、これらの基板間に液晶材料が充填されてなる液晶表示装置において、前記スペーサーが、前記遮光部により遮光される領域の少なくとも一部に感光性樹脂組成物を電着塗装し、次いでホトリソグラフィにより所定のパターンを形成してなることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項2】 前記感光性樹脂組成物が、熱硬化性の樹脂組成物であって、ホトリソグラフィによってパターンニングした後、更に加熱硬化させたことを特徴とする請求項1に記載の液晶表示装置。

【請求項3】 前記感光性樹脂組成物が、ネガ型であることを特徴とする請求項1または2に記載の液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カラーフィルターを有する液晶表示装置に関し、特にコントラストに優れ、かつ表示の不均一性が改善された液晶表示装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、液晶表示装置（LCD）の技術開発に多大な力が注がれ、ブラウン管（CRT）に匹敵するような画面サイズ、解像度および画質を有するLCDが実現できるようになった。しかしこのようなLCDを工業的に効率よく生産するためには、まだいくつかの課題が残されている。その一つとしてギャップ制御の問題がある。液晶表示装置のギャップのムラは表示品質に大きな影響を及ぼす。例えばTN型液晶表示装置の場合、ギャップが不均一になると、リターデーション効果によって画質の一部が変色したり、コントラストが低下するなどの表示品質の低下を招く。この効果はSTN型などのようにツイスト角度が大きい液晶表示ほど著しくなる。また画面サイズが大きくなるほどギャップの均一化が困難になる。

【0003】ところで、従来のギャップの制御技術としては、二枚の基板の中間にグラスファイバーやマイクロビーズからなるスペーサー（ギャップ材）を散布し、それらの大きさによって液晶層の厚みを制御する方式が用いられている。しかし従来のこの方式では、散布されたスペーサーが必ずしも基板上の所定の場所に配置されないため、次のような問題があった。

（1）スペーサーが画素の内部に配置された場合、スペーサーの存在する面積部分の画素は表示に寄与しないため、コントラストあるいは開口率が低下し、表示品質が低下する。この現象は解像度が増加して画素ピクセルの面積が小さくなるほど顕著になる。

（2）TFT（thin film transistor）などのスイッチ

ング用アクティブ素子の上にスペーサーが配置されると、液晶表示装置の組立圧着時にスペーサーによりアクティブ素子が破壊され、表示装置にとっては致命的な画素欠陥などの問題を引き起こす。

（3）スペーサーの散布量が液晶表示装置面内で不均一になり、それによってギャップのムラが生じやすい、などである。

【0004】また、例えば有効表示部上に散布されたスペーサーなどは、表示の妨害になる。すなわち、スペーサー部分は通常実質的に遮光性であるため、その部分だけ有効表示部が減少することになる。カラー液晶表示装置のカラーフィルター基板の構造は種々あるが、ブラックマトリックスと称する遮光部を有するものがある。このような遮光部を有するカラーフィルター基板を他の基板と重ねて液晶表示装置を作製する場合、上記遮光部の領域の一部をスペーサー部として使用すれば、遮光部は元来有効表示領域ではないのであるから、スペーサーの存在により表示領域が妨害されることにはならない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の問題点を解決し、大きな面積においてもギャップの均一性が良好であり、表示画質が良く、しかも生産性に優れた液晶表示装置を提供することを目的とするものである。更に、本液晶表示装置においては、スペーサーが遮光部に位置するように作製されており、有効表示部分に位置しないために、コントラストの低下、光抜けおよびスペーサー界面における液晶配向欠陥による画質低下等のない良質な表示を得ることができる。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1は、導電性遮光部を有するカラーフィルター基板とカラーフィルターを有しない他の電極基板とがスペーサーを介して一定の間隔に保たれ、これらの基板間に液晶材料が充填された液晶表示装置において、前記スペーサーが、前記遮光部により遮光される領域の少なくとも一部に感光性樹脂組成物を電着塗装し、次いでホトリソグラフィにより所定のパターンを形成してなることを特徴とする液晶表示装置に関するものである。本発明の第2は、スペーサーを形成する感光性樹脂組成物が、熱硬化性の樹脂組成物であって、ホトリソグラフィによってパターンニングした後、更に加熱硬化させたことを特徴とする本発明の第1の液晶表示装置に関する。本発明の第3は、スペーサーを形成する感光性樹脂組成物がネガ型であることを特徴とする本発明の第1または第2の液晶表示装置に関する。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の液晶表示装置は、カラーフィルター基板と他の電極基板とがスペーサーを介して一定の間隔に保たれ、これらの基板間に液晶材料が充填された構造を有するものである。カラーフィルター基板は導電性遮光部を有するが、

このような基板は、通常、透明基板上に導電性を有する遮光膜を設けることにより作製する。従って、まず透明基板上に導電性の遮光膜を形成する方法について説明する。カラーフィルター基板の材料としては、例えばガラス、各種の積層板類、各種のプラスチック板類等の透明な基板が挙げられる。基板の表面は平滑であることが望ましく、必要によっては表面を研磨して使用することもできる。透明基板上に形成すべき導電性遮光膜としては、まず真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等で形成されるクロム、アルミニウム、タンタル、モリブデン、ニッケル、銅等の金属膜、金属酸化物被膜、またはこれらの複合膜が挙げられる。また導電性遮光膜は、クロム、ニッケル、タンタル、スズ、銀、銅、鉄等の電解メッキや無電解メッキによっても形成することができる。更に導電性遮光膜は、黒色の染料や顔料、カーボンブラック、黒鉛、あるいは遮光性の金属微粉末や金属酸化物微粉末を、ネガ型感光性樹脂に分散させたネガ型感光性塗料を用いたホトリソグラフィ法によって形成することも可能である。更にまた導電性遮光膜は、黒色の染料や顔料、カーボンブラック、黒鉛、あるいは遮光性の金属微粉末や金属酸化物微粉末をイオン性樹脂に分散させ、これを導電性を有する透明基板上に、電着法で作製することも可能である。

【0008】上記のうち、ネガ型感光性塗料を用いたホトリソグラフィ法や電着法により成形され、黒色の染料や顔料、カーボンブラック、黒鉛、あるいは遮光性の金属微粉末や金属酸化物微粉末をバインダー樹脂に分散させた塗膜は、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などで形成される金属膜や金属酸化物被膜より低価格であるため、コストの面で好ましい。

【0009】そこで次に、ネガ型感光性塗料を用いたホトリソグラフィ法で前記導電性と遮光性を有する膜を作製する方法について詳細に述べる。導電性遮光膜の作製に用いるネガ型感光性塗料の調製においては、染料、顔料、カーボンブラック、黒鉛、あるいは遮光性と導電性を付与する金属微粉末や金属酸化物微粉末のうちの1種類以上を、ネガ型感光性樹脂、重合開始剤および有機溶剤等と混合し、一般的に使用されるサンドミル、ロールミル、ダイノミル、アトライター等の分散機を用いて十分に分散させ、固形分濃度を1~30重量%とする。そのほか、染料、顔料などを分散させるための分散助剤、塗膜の平滑性を良くするレベリング剤、粘度調整剤、消泡剤等の各種助剤類なども配合することができる。なお、染料、顔料、カーボンブラック、黒鉛、導電性と遮光性を付与する微粉末などのバインダー樹脂中への配合量は15~80%であることが望ましく、十分な遮光性を示し、かつ塗膜が十分な強度を有するためには、35~65%であることが望ましい。

【0010】上記導電性遮光膜を作製するネガ型感光性塗料に用いる感光性樹脂としては、光によって架橋し得

るエチレン性不飽和二重結合を導入した樹脂が挙げられ、具体的にはアクリロイル基、メタクリロイル基またはシンナモイル基等の感光性基を分子中に有する、分子量300~20,000程度のプレポリマーまたは樹脂等を挙げることができる。このようなプレポリマーまたは樹脂としては、例えばエポキシアクリレート、エポキシメタクリレート、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエステルメタクリレート、ポリアミック酸等のプレポリマー；アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン化油、ポリブタジエン樹脂、エポキシ樹脂等に前記アクリロイル基、メタクリロイル基等の感光性基を導入した樹脂などを挙げるができる。

【0011】配合する染料および顔料は、塗料の安定性、塗膜の耐久性等を損なわないものを選択することが望ましい。このような点から、染料としては油溶性あるいは油分散性の染料が好ましく、具体的にはアニリンブラック、ペリレンブラック、アゾ系染料、ニグロシン等が挙げられる。また顔料としては銅、鉄、マンガン、コバルト等の2種類以上の金属酸化物からなる無機顔料等を挙げるができる。

【0012】また、遮光性と導電性とを付与する金属微粉末または金属酸化物微粉末としては、クロム、銅、鉄、コバルト、マンガン、チタン、モリブデン、タンタル等からなるものを挙げるができる。

【0013】またネガ型感光性塗料には、ネガ型感光性塗膜の感光性や粘度などを調整するために、低分子量のアクリレートやメタクリレート類を添加してもよく、具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、トリシクロデカンアクリレート、トリシクロデカンメタクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート等が例示され、これらは混合物として使用してもよい。これらのアクリレートやメタクリレート類の配合割合は、感光性塗料用樹脂100重量部に対して0~50重量部、好ましくは0~30重量部である。

【0014】ネガ型感光性塗料に使用される光重合開始剤は公知のものでよく、例えばベンゾインおよびそのエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、ベンゾフェノン誘導体、アントラキノン誘導体、チオキサントン誘導体等が挙げられ、更に必要により増感剤を添加してもよ

い。光重合開始剤の添加量は、前記ネガ型感光性塗料用樹脂 100 重量部に對し、0.1~30 重量部、好ましくは 0.5~20 重量部の範囲である。光重合開始剤の添加量が 0.1 重量部未満では光硬化性が不十分であり、また 30 重量部を越えると硬化が進みすぎて塗膜強度が不足し、かつ不経済であるため、いずれも好ましくない。

【0015】ネガ型感光性塗料に用いる樹脂等の各成分を分散または溶解するために使用する有機溶媒としては、上述のプレポリマーまたは樹脂を溶解し得るものであれば特に限定されない。各種のグリコールエーテル類、例えば、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等；ケトン類、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、N-メチルピロリドン等；エーテル類、例えばジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等；アルコール類、例えばメトキシブタノール、ジアセトンアルコール、ブタノール、オクタノール、イソプロパノール等；炭化水素類、例えばトルエン、キシレン、シクロヘキサン、ヘキサン等；エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸 2-メトキシエチル、酢酸 2-エトキシエチル、酢酸 2-メトキシプロピル、安息香酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等；酸アミド類、例えばジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。これらは単独もしくは混合物として用いることができる。

【0016】透明基板にネガ型感光性塗膜を形成する方法は特に限定されず、公知の方法、例えば電着法、吹付け法、浸漬塗装法、ロールコート法、印刷法、スピニングで塗布する方法等により形成することができる。

【0017】透明基板に塗布されたネガ型感光性塗膜はその後露光される。露光方法は、公知の方法を採用することができ、例えば高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を光源として用いることができ、感光性樹脂の種類によっては必要に応じて紫外線以外の他の放射線源を使用することもできる。露光条件は、用いるネガ型感光性塗料、露光装置、マスク等に応じて適宜選択することができる。例えば露光の紫外線強度としては、10~1000 mJ/cm<sup>2</sup> の範囲から適宜に選択することができる。

【0018】また、露光されたネガ型感光性塗膜は、公知の方法、例えば有機溶剤、アルカリ性水溶液等の現像

液により現像する。現像液として用いる有機溶剤としては、アルコール類、グリコールエーテル類、ケトン類、塩素化炭化水素類等が挙げられる。また現像液として用いることのできる水溶液としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の溶液が挙げられる。露光後現像して形成された導電性遮光膜は、更に必要に応じ加熱硬化させる。

【0019】透明基板が導電層を有する場合には、電着法により導電性遮光膜を作製することができる。次に、その方法について詳細に述べる。導電性遮光膜の作製に用いる電着塗料の調製においては、酸性または塩基性の物質を使用して水に溶解または分散させた電着用イオン性樹脂をベースマトリックスとし、更に染料、顔料、カーボンブラック、黒鉛、あるいは遮光性と導電性を付与する金属微粉末や金属酸化物微粉末のうちの 1 種類以上を、有機溶剤、染料あるいは顔料の分散助剤、塗膜の平滑性を向上させるレベリング剤、粘度調整剤、消泡剤等の各種助剤類等と混合し、一般的に使用されるサンドミル、ロールミル、ダイノミル、アトライター等の分散機を用いて十分に分散させ、固形分濃度 1~30 重量%とする。なお、染料、顔料、カーボンブラック、黒鉛、導電性と遮光性を付与する微粉末などの、バインダー樹脂中への配合量は、15~80%であることが望ましく、十分な遮光性を示し、かつ塗膜が十分な強度を有するためには、35~65%であることが望ましい。

【0020】前記電着用イオン性樹脂には、アニオン性樹脂とカチオン性樹脂とがある。アニオン性の樹脂としては、例えばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、マレイン化油樹脂、ポリブタジエン樹脂、エポキシ樹脂等にカルボキシル基等を導入したイオン性樹脂のカルボキシル基等を、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、アンモニア等の塩基性物質で中和することにより水に可溶化させまたは分散させたものを挙げることができる。また電着塗料の造膜成分は、感光性を有するものであってもよい。そのほか電着塗料の樹脂成分としては、熱硬化性の強い電着樹脂、例えばアクリル樹脂とメラミン樹脂を混合したものを用いてもよい。

【0021】カチオン性の樹脂としては、例えばアクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリアミド樹脂等にアミノ基、スルホニウム等のオニウム基を導入したイオン性樹脂の塩基性基を、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸等の酸あるいは酸性物質で中和することにより水に可溶化させまたは分散させたものを挙げることができる。

【0022】電着塗料に使用する染料、顔料、カーボンブラック、黒鉛、遮光性と導電性を付与する金属微粉末や金属酸化物微粉末等は、前述のネガ型感光性塗料に使用したものと同様のものを使用することができる。

【0023】前記電着塗料は、通常の塗装条件によって導電層を有する透明基板に電着塗装することができる。電着塗装の条件は、使用する塗料の種類、目的とする膜厚等に応じて適宜選択されるが、電圧は通常2～500V、好ましくは4～300Vの直流であり、電着時間は通常5～300秒、好ましくは10～200秒、液温は通常10～35℃、好ましくは15～30℃である。この際、所望の膜厚を得る電着時間が経過したところで通電を停止し、基板を浴から取り出し、付着した余剰の浴液を水等でよく洗浄し乾燥することにより導電性遮光膜を形成することができる。

【0024】前記乾燥の条件は、後工程の条件等により適宜選択することができるが、通常は表面の水分が乾燥し得る条件であればよく、例えば150℃以下、好ましくは60～120℃であり、通常0.5分～1時間、好ましくは5～30分程度である。

【0025】電着により形成された導電性塗膜は、必要に応じて更に加熱硬化等を行い、耐候性や耐薬品性等をより向上させることもできる。加熱硬化を行う場合には、例えば温度100～270℃、好ましくは120℃～250℃において、5分～3時間、好ましくは15～60分間の条件で行えばよい。

【0026】前記電着法で用いる導電層を有する透明基板において、基板上に形成される透明導電膜としては、例えば酸化スズ、酸化インジウムまたは酸化アンチモン等を成分とする材料が挙げられ、膜厚は通常20～300nmの範囲が好ましい。また透明導電層の形成方法は特に制限されず、例えばスプレー法、CVD法、スパッタリング法、真空蒸着法等の公知の方法が挙げられる。透明導電層はカラーフィルターの性能上できる限り反射率の小さいものを用いることが望ましい。以上のようにして、導電性遮光部を有する透明基板が製造される。

【0027】次に導電性遮光部を有する透明基板に、カラーフィルターとしての着色層部分を作製することにより、導電性遮光部を有するカラーフィルター基板が製造される。この着色部を形成する方法としては、公知の方法を採用することができる。その例として、まず第1に、顔料を分散したまたは染料で着色した着色感光性レジストを用いる方法が挙げられる。この方法では、着色感光性レジストをスピンコート法により導電性遮光部を有する基板の全面に塗布し、その後、所定のパターンを有するマスクを用いたホトリソグラフィによりパターンニングする。この工程を色の3原色である赤、緑および青の三色について繰り返し、カラーフィルターを作製する。また第2の方法として、電着により着色層を形成する方法が挙げられる。この方法を用いる場合は、透明導電膜を有する基板上に導電性遮光膜を形成し、この透明導電膜を利用して着色された電着塗料を電着し、カラーフィルターを作製する。具体的には、透明導電膜を有する基板上に導電性遮光膜を電着塗布により形成し、更

にその後この基板全面にホトレジストを塗布する。次いでこのホトレジストを所定のマスクを用いて露光し、現像して、レジストの除去された部分に着色塗料を電着する。このようにして導電性遮光部を有するカラーフィルターが製造される。

【0028】次にこのカラーフィルター基板の導電性遮光部へ、ネガ型感光性樹脂組成物からなるスペーサーを形成する。本発明においてスペーサーとして使用する感光性樹脂組成物としては、公知のいずれのネガ型感光性組成物も用いることができる。透明基板にネガ型感光性塗膜を形成する方法において挙げたネガ型感光性組成物はいずれも使用することができる。ここで、スペーサーとして好ましく使用されるネガ型感光性樹脂組成物は、

(a) バインダーポリマー

(b) 光重合性のモノマー、プレポリマー、ポリマーまたはこれらの混合物（架橋剤）

(c) 光重合開始剤、および

(d) その他の添加剤（安定剤、着色剤、難燃化剤など）

からなる組成物を必須成分として含むものである。ここで光重合性のモノマー、プレポリマー、ポリマーまたはこれらの混合物（架橋剤）としては、架橋作用を示すものであって、アクリロイル基、メタクリロイル基またはシンナモイル基等のような光の作用によりラジカル重合し得る感光性の基を分子末端または側鎖に有する、一般に分子量300～10,000程度の化合物を挙げることができる。

【0029】更に好ましく使用されるネガ型感光性樹脂組成物としては、(a) 数平均分子量500～5,000およびビニル基含有量50モル%以上の共役ジエン重合体または共重合体に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物を付加して得られる、軟化点70℃以上（JIS K 2531-60の環球式軟化点測定法による）の付加物に、アルコール性水酸基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸誘導体を反応させることにより、上記付加物の酸無水基を少なくとも10モル%開環して得られる変性樹脂100重量部、(b) 光重合開始剤0.01～20重量部、および(c) その他の添加剤（安定剤、着色剤、難燃化剤など）からなる組成物が挙げられる。

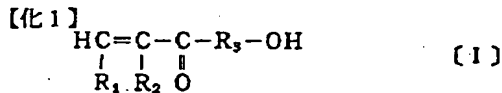
(c) のその他の添加剤は必要に応じて配合することができる。

【0030】ここで上記(a)の共役ジエン重合体または共重合体とは、ブタジエンおよびイソプレン等の炭素数4～5の共役ジオレフィンの低重合体、またはこれらの共役ジオレフィンと、その他のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー、特にイソブチレン、ジイソブチレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエンなどの脂肪族または芳香族モノマーとの低重合度共重合体である。またこれらの二種以上



の混合物も利用することができる。また、ここでいう $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の無水物が挙げられる。なお、酸無水物の付加に当たっては、得られる付加物の軟化点が70℃以上となるようにすることが肝要である。

【0031】また、アルコール性水酸基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸誘導体は、特に限定されないが、例えば次の一般式〔I〕で表されるような化合物である。



(式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}_3$ は窒素原子または酸素原子を含んでもよい有機残基)  
前記〔I〕式で表される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和モノカルボン酸誘導体の具体的な例は、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたは酸アミドである。すなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジオールとのエステルあるいはメチロールアミン等のヒドロキシル基含有一級アミンとのアミドである。具体的には2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド等があり、これらは単独または混合して用いることができる。

【0032】また、上記(b)光重合開始剤としては、従来公知のものが用いられ、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジル、ミヒラケトン等が挙げられる。スぺーサーとなる感光性樹脂組成物は、顔料または染料によって着色されていてもよい。

【0033】次に、本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物によるスぺーサーの作製方法を説明する。まず、感光性樹脂組成物を、導電性遮光部の全面または一部にその導電性を利用して電着塗布した後、ホトマスクを利用して、スぺーサーとする部分、すなわち遮光領域の感光性樹脂組成物を露光する。露光領域は、遮光領域の全面またはその一部とすることができる。すなわち、導電性遮光部上に形成されるスぺーサーは、遮光部の全面を占めてもよく、その一部のみを占めるものでもよい。次に未露光の部分の現像除去する。このようにしてパターンニングされた感光性組成物からなるスぺーサーは、必要に応じて更にその後140～280℃で30分～3時間加熱する。好ましい樹脂として前記(a)の共役ジエン重合体または共重合体を用いると、その中のビニル基が加熱硬化し、その結果圧縮強度が強くなり、かつ液晶に溶解しないスぺーサーを得ることができる。

【0034】上記の電着塗料は、前記導電層を有する透明基板に導電性遮光膜を電着塗装する場合と全く同様に

して、導電性遮光部へ電着塗装することができる。すなわち、電着塗装の条件は使用する塗料の種類、目的とする膜厚等に応じて適宜選択され、例えば電圧は通常2～500V、好ましくは4～300Vの直流であり、電着時間は通常5～300秒、好ましくは10～200秒、液温は通常10～35℃、好ましくは15～30℃である。この際、所望の膜厚を得る電着時間が経過したところで通電を停止し、基板を電着浴から取り出し、付着した余剰の浴液を水等でよく洗浄し乾燥することにより、感光性樹脂組成物の塗膜を形成することができる。

【0035】前記露光は、紫外線を多量に発生し得る通常の装置を用いて行うことができる。例えば高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタハラドランプ等を光源として用いることができるが、必要により他の放射線を使用してもよい。露光条件は、用いる感光性樹脂組成物、露光装置、ホトマスク等に応じて適宜選択することができる。例えば露光の紫外線強度としては、10～1000 mJ/cm<sup>2</sup>の範囲から適宜に選択することができる。

【0036】このようにして露光した感光性樹脂組成物の塗膜の現像を行う条件は、選択的に除去すべき部分または残す部分の露光量、使用する感光性樹脂組成物の現像液に対する溶解性、現像液の種類や濃度、更に現像時間、現像温度などによって変えることができるものであり、適宜に選択すればよい。例えば現像液としては、塩基性物質を溶解した水溶液等を用いることができ、塩基性物質としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム等を挙げることができる。

【0037】以上のようにして、遮光部の導電性を利用して感光性樹脂組成物を遮光部へ電着し、次いでホトリソグラフィによりパターンニングすることにより、スぺーサーを有するカラーフィルター基板を製造することができる。なお、スぺーサーの厚みは0.1～50 μmの範囲から適宜に選択することができる。得られたカラーフィルター基板に電極用の透明導電膜を形成した後、カラーフィルターを有しない他の電極基板と共に公知の方法で組み立て、両基板間に適宜の液晶材料を注入充填することにより液晶表示装置を製造することができる。カラーフィルターを有しない他の電極基板としては、液晶表示装置として公知の構造のものを用いることができる。本発明の液晶表示装置は、セルギャップのパラッキが少なく、その結果表示ムラ、色ムラ、干渉縞などの欠点を有していない。またこのような表示装置は有効表示部分にスぺーサーがないため、コントラストの低下、光抜け等のない良質な画質を表示することができる。

【0038】

【作用】それぞれ電極を有する第1基板と第2基板とを、スぺーサーを介して一定の間隔で対向させた液晶表示装置において、導電性の遮光部または遮光領域の一部

に、電着塗装およびそれに続くホトリソグラフィーによるパターンニングを行って、感光性樹脂組成物からなるスベーパーを作製することにより、ギャップの均一性が良好であり、コントラストの低下および光抜け等による表示画質の低下がなく、しかも生産性に優れた液晶表示装置を得ることができる。

#### 【0039】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明する。初めに合成例1（着色塗料および黒色塗料）および合成例2（感光性樹脂組成物（水分散塗料）調製例）について説明する。

＜合成例1＞アクリル樹脂（商品名：アロンS-4020、東亜合成化学工業（株）製）をトリエチルアミンでpHが約8になるまで中和し、これに脱イオン水を加えて樹脂水溶液（S）を作製した。次に、得られた樹脂水溶

液（S）に攪拌下でカーボンブラック、アゾ金属塩赤顔料、フタロシアニングリーンおよびフタロシアニンブルーをそれぞれ加え、黒色、赤色、緑色および青色の顔料分散液を作製した。更に別に、上記アクリル樹脂にメラミン樹脂（商品名：M-56、住友化学（株）製）を混合したものをトリエチルアミンでpHが8になるまで中和し、これに脱イオン水を加えて樹脂水溶液（T）を作製した。上記各色の顔料分散液に対して樹脂水溶液（T）を加えることにより、表1に示す組成の着色塗料（R-1）、（G-1）、（B-1）および黒色塗料（BK-1）を得た。なお、得られた上記着色塗料および黒色塗料は、熱硬化性であり、かつアニオン型の電着塗装特性を有するものである。

#### 【0040】

【表1】

単位：g

塗料番号	BK-1	R-1	G-1	B-1
色	黒	赤	緑	青
アクリル樹脂 <sup>(1)</sup>	750.0	750.0	750.0	750.0
メラミン樹脂 <sup>(2)</sup>	250.0	250.0	250.0	250.0
トリエチルアミン (中和剤)	61.8	61.8	61.8	61.8
カーボンブラック	380.0	—	—	—
フタロシアニン ブルー	—	—	—	300.0
フタロシアニン グリーン	—	—	500.0	—
アゾ金属塩赤顔料 <sup>(3)</sup>	—	500.0	—	—
脱イオン水	11935.2	13438.2	13438.2	11638.2

注(1) 商品名：アロン S-4020、東亜合成化学（株）製

(2) 商品名：M-56、住友化学（株）製

(3) 商品名：ピグメントレッド 4BS、山陽色素社製

#### 【0041】＜合成例2＞

（感光性樹脂の合成）ベンジルナトリウムを触媒とし、連鎖移動剤トルエンの存在下に30℃でブタジエンを重合して、数平均分子量1,000、25℃における粘度1.4ポアズおよび1,2-結合65%の液状ブタジエン重合体を得た。得られた液状ブタジエン重合体286g、無水マレイン酸214g、キシレン10gおよびアンチゲン6C（重合禁止剤；商品名、住友化学（株）製）1.1gを、還流冷却管および窒素吹き込み管を有する1リットルのセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に190℃で4.5時間反応を行った。次いで未反応無水マレイン酸およびキシレンを留去し、全酸価480mg

-KOH/gのマレイン化ブタジエン重合体を得た。マレイン化ブタジエン重合体の軟化点（環球式軟化点JIS K2531-60）は128℃であった。得られたマレイン化ブタジエン重合体200g、ジアセトンアルコール200gおよびヒドロキノン0.2gを、還流冷却管を有する1リットルのセパラブルフラスコに入れて、80℃のオイルバスに浸漬し、フラスコ内を軽く攪拌してマレイン化ブタジエン重合体を完全に溶解させた。次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート99.3gおよびトリエチルアミン12gを加え、20分間フラスコ内を強く攪拌した。以上のようにして、感光性樹脂であるマレイン化ブタジエン重合体の2-ヒドロキシエチルア

リレート付加物を得た。

【0042】(感光性樹脂組成物(水分散塗料)の調製)  
次に、オイルバスの温度を調整してフラスコ内温度を40℃に下げ、ベンゾインイソブチルエーテル6g、トリメチロールプロパントリアクリレート20gおよびトリメチルアミン14gを加えて20分間攪拌した。次いでオイルバスから取り出し、激しく攪拌しつつ純水146.6gを除々に滴下して、白色水分散液を調製した。この水分散液のpHは5.3、電導度は1.53mSおよび非揮発分濃度は16%であった。以上のようにして、感光性樹脂組成物を調製した。

#### 【0043】<実施例>

(導電性遮光部の形成) 膜厚100nmの透明導電膜(ITO膜)を表面に有する厚さ0.7mmのバイレックスガラス基板に、ポジ型ホトレジスト(商品名: OFPR-800、東京応化社製)をスピンコーターで塗布し、80℃で10分間乾燥して膜厚2.5μmのポジ型感光性塗膜を形成した。図2は、遮光部を形成するためのホトマスクの拡大模式図である。ホトマスク1には、透過部2(光透過率100%)および遮光部3(光透過率0%)が図のように配置されている。なお、4は外枠である。上記のようにして形成したポジ型感光性塗膜に、ホトマスク1を介し、高圧水銀ランプを有するUV露光装置(商品名: JL-3300、(株)オーク製作所製)を使用して、100mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、濃度2.4重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、露光された領域、すなわちホトマスク1の光透過率が100%である透過部2に対応する部分のポジ型感光性塗膜が選択的に除去され、ITO膜が露出した。水洗および乾燥の後、透明基板を陽極とし、黒色塗料(BK-1)を入れたステンレス鋼製ピーカーを陰極として、直流電圧28V、25℃の条件で20秒間電着し、膜厚が1.8μmの黒色電着塗料を形成した。次いでこの基板をイオン交換水で洗浄した後、120℃で10分間乾燥した。残存するポジ型ホトレジストに200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射し、濃度2.4重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で残余のポジ型感光性塗膜を除去し、水洗および乾燥を行った。更に、黒の電着塗膜を220℃で1時間加熱して硬化させ、導電性の遮光膜と透明導電層を有する透明基板(以下、「原板」という)を得た。すなわち、この原板のパターンは、図2におけるホトマスク1の遮光部3に対応する部分が透明導電層領域であり、透過部2に対応する部分が遮光膜領域である。

【0044】(カラーフィルターの形成) 原板にポジ型ホトレジスト(商品名: OFPR-800、東京応化社製)をスピンコーターで塗布し、80℃で10分間乾燥して膜厚2.5μmのポジ型感光性塗膜を形成した。図3は、カラーフィルターの着色部を形成するためのホトマスクの部分拡大模式図である。ホトマスク1aには、透

透過部2a(光透過率100%)および遮光部3a(光透過率0%)が図のように配置されている。移動方向に十分な長さを有するホトマスク1aを用い、上記で形成した感光性塗膜の第1色目の着色層に相当する部分の裏面より、ホトマスク1aの光透過率が100%である透過部2aを対応させて重ね、裏面より超高圧水銀ランプを有するUV裏面露光装置(商品名: 91A-13127C、東芝ライテック(株)製)を使用して、100mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、濃度2.4重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、露光された領域、すなわち透過部2aに対応する部分のポジ型感光性塗膜が選択的に除去され、ITO膜が露出した。水洗および乾燥の後、黒色塗料(BK-1)の電着と同様にして、第1色目(赤色)の着色塗料(R-1)を電着し、イオン交換水で洗浄した後、120℃で10分間乾燥した。この際、先に形成した黒色遮光層には何等の変化も認められず、第1色目の着色層が形成された。更に図3に示すホトマスク1aを用い、第2色目の着色層に相当する部分の裏面より、透過部2aを対応させて重ね、裏面より超高圧水銀ランプを有するUV裏面露光装置(同上)を使用して、第1色目の着色層と同様にして露光および現像を行い、露光部に対応するITO膜を露出させた。なお、図3において、矢印はホトマスク1aの移動方向および第1色目と第2色目の移動距離を示し、破線の四辺形は第2色目および第3色目においてホトマスクの透過部2aが移動する位置を示す。次いで、水洗および乾燥の後、黒色塗料(BK-1)および第1色目の電着と同様にして、第2色目(緑色)の着色塗料(G-1)を電着し、イオン交換水で洗浄した後、120℃で10分間乾燥した。この際、先に形成した黒色遮光部および赤色着色層には何等の変化も認められず、第2色目の着色層が形成された。第2色目の着色層と同様にして、第3色目(青色)の着色層も形成した。最後に原板の全面に表面より200mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、濃度2.4重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で残余のポジ型感光性塗膜を除去し、水洗および乾燥を行った。その結果、カラーフィルターの外枠部分の透明導電層が露出された。180℃で30分間加熱し、遮光層および着色層を硬化させたところ、常温で粘着性を示さない膜厚1.8μm±0.1μmの着色層、黒色の遮光層および透明な外枠を有する、均一で透明性に優れたカラーフィルターが得られた。また遮光部は導電性を示した。図4は、以上のようにして作製した電着法によるカラーフィルター基板の部分拡大縦断面図である。カラーフィルター基板5は、ガラス基板6の上に形成したITO膜7の上に導電性遮光部8ならびに着色層9R、9Gおよび9Bを成膜したものである。

【0045】(スペーサーの形成) 合成例2で調製した感光性樹脂組成物(水分散塗料)を用い、上記原板のカラ

ーフィルター基板上の導電性遮光膜を陽極とし、網状ステンレス電極を対向極として、導電性遮光膜上に20Vの一定電圧で40秒間（昇圧時間10秒）電着し、均一な膜厚の感光性樹脂組成物を成膜した。カラーフィルター基板を純水で洗浄した後、80℃で5分間乾燥したところ、常温タックのない、均一な膜厚5.5 μmを有する感光性樹脂組成物膜が得られた。次に、遮光部の一部分のみを12 μm径の光で露光するパターンを有するホトマスクを通して、上記感光性樹脂組成物膜に、365 nmの紫外線を150 mJ/cm<sup>2</sup>の強度で照射した。感光性樹脂組成物膜を濃度2.4重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像したところ、遮光部の一部分のみに感光性樹脂組成物のスペーサーがパターンニングされた。スペーサーがパターンニングされたカラーフィルター基板を純水で洗浄した後、更に感光性樹脂組成物からなるスペーサーを180℃で2時間加熱硬化した。その結果、圧縮強度が高くかつ弾性のある高さ5 μmの樹脂製スペーサーが得られた。図5は、導電性遮光部にスペーサーを付与したカラーフィルター基板の部分拡大縦断面図である。カラーフィルター基板5aは、図4のカラーフィルター基板5における導電性遮光部8の上にスペーサー10を形成したものである。なお、配向膜その他の細部は省略して示した。上記感光性樹脂組成物からなるスペーサーが、液晶に溶解することではなく、またこのスペーサーから表示性能に影響を及ぼすイオン性不純物が液晶中に溶け出すことも観察されなかった。

【0046】（液晶表示装置の組立）以上のようにして得られた樹脂製スペーサーを有するカラーフィルター基板を用い、電極基板用の透明導電膜を形成した後、両基板間にTFT用液晶組成物であるLIXON 5005（商品名、チッソ（株）製）を充填してTFT液晶表示装置を組み立てたところ、セルギャップのバラツキが少なく、その結果表示ムラ、色ムラ、干渉縞などのない表示装置が得られた。またこのTFT液晶表示装置は、有効表示部分にスペーサーがないため、コントラストの低下、光抜け、スペーサー界面での配向欠陥による画質低下等のない良質な画質を表示した。図1は、上記のようにして得られた液晶表示装置の部分拡大縦断面図である。液晶表示装置11は、図5に示したスペーサーを有するカラーフィルター基板5aと、カラーフィルターを

有しない他の電極基板12とをスペーサー10を介して一定の間隔に保ち、両基板間に液晶材料13を充填したものである。なお、配向膜その他の細部は省略して示した。

#### 【0047】

【発明の効果】感光性樹脂組成物を導電性遮光部に電着塗布した後パターンニングする方法で作製したスペーサーを有する本発明の液晶表示装置は、セルギャップのバラツキが少なく、その結果表示ムラ、色ムラ、干渉縞等の少ない表示画質を提供する。また、本液晶表示装置においては、指定した場所にスペーサーを作製することができ、有効表示部分にスペーサーを有しないため、コントラストの低下や光抜けがなく、更にスペーサー界面での液晶配向欠陥による画質低下等のない良質な画質を表示することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の液晶表示装置の部分拡大縦断面図である。

【図2】遮光部を形成するためのホトマスクの拡大模式図である。

【図3】カラーフィルターの着色部を形成するためのホトマスクの部分拡大模式図である。

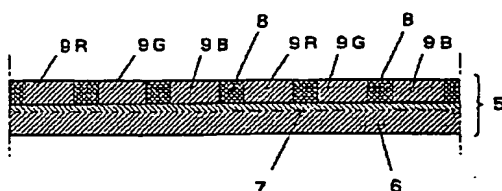
【図4】カラーフィルター基板の部分拡大縦断面図である。

【図5】スペーサーを付与したカラーフィルター基板の部分拡大縦断面図である。

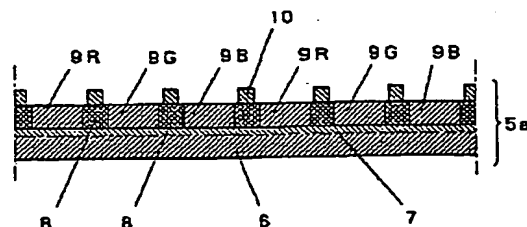
#### 【符号の説明】

- 1、1a ホトマスク
- 2、2a 透過部
- 3、3a 遮光部
- 4 外枠
- 5、5a カラーフィルター基板
- 6 ガラス基板
- 7 ITO膜
- 8 導電性遮光部
- 9R、9G、9B 着色層
- 10 スペーサー
- 11 液晶表示装置
- 12 電極基板
- 13 液晶材料

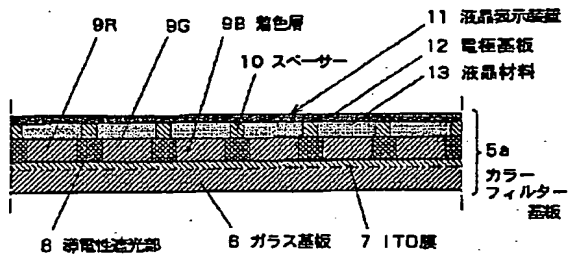
【図4】



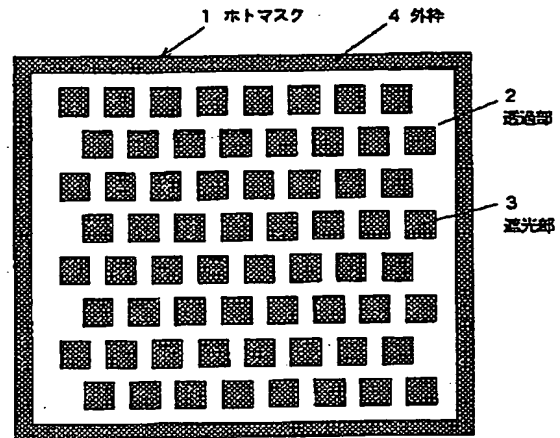
【図5】



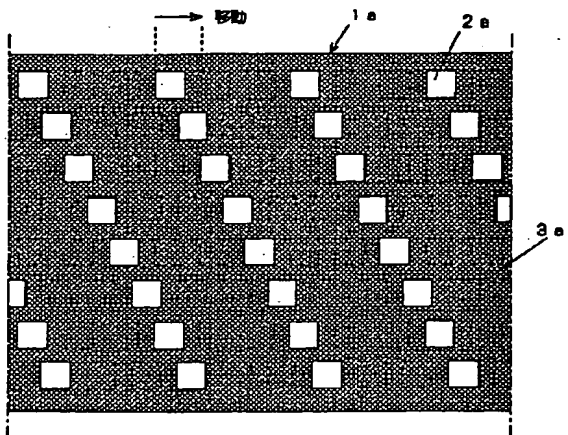
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 飯塚 実  
神奈川県川崎市幸区小向西町4-59

(72)発明者 小野 典克  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内